

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010332528

WPI Acc No: 1995-234220/199531

XRAM Acc No: C95-107958

**Waste gas purification catalyst providing reduced metal degradation -
includes honeycomb support of porous material with gas flow channels,
precious metal catalyst and nitrogen oxide absorbing metal**

Patent Assignee: TOYOTA JIDOSHA KK (TOYT)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 7132226 | A | 19950523 | JP 93281177 | A | 19931110 | 199531 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 93281177 A 19931110

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 7132226 | A | | 5 | B01J-023/58 | |

Abstract (Basic): JP 7132226 A

Waste gas purificn. catalyst consists of honeycomb shaped support which is made of porous material and gas flow channels, precious metal catalyst which deposited uniformly over the support in the gas flow direction, and NOx absorbing metal which contains alkaline earth or alkali metal deposited with a given distribution of its amt. along the gas flow channel.

USE - For removing NOx from combustion exhaust which is discharged in fuel lean combustion and contains excess O2.

ADVANTAGE - Degradation of catalyst metal can be lowered by depositing it in a certain distribution.

Dwg.0/0

Title Terms: WASTE; GAS; PURIFICATION; CATALYST; REDUCE; METAL; DEGRADE;
HONEYCOMB; SUPPORT; POROUS; MATERIAL; GAS; FLOW; CHANNEL; PRECIOUS; METAL
; CATALYST; NITROGEN; OXIDE; ABSORB; METAL

Derwent Class: E36; H06; J01; J04

International Patent Class (Main): B01J-023/58

International Patent Class (Additional): B01D-053/86; B01D-053/94;

B01J-035/04

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-132226

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

| | | | | |
|-------------------------------------|---------|---------|----------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 0 1 J 23/58 | Z A B A | 8017-4G | | |
| B 0 1 D 53/86 | Z A B | | | |
| 53/94 | | | | |
| | | | B 0 1 D 53/ 36 | Z A B |
| | | | | 1 0 2 H |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平5-281177

(22) 出願日 平成5年(1993)11月10日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 平山 祥

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 石井 勝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

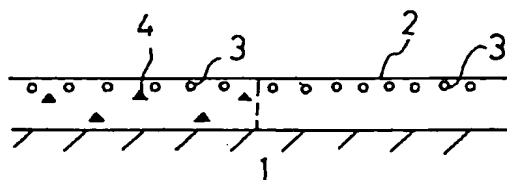
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 貴金属触媒とNOx吸収金属とを担持した排気ガス浄化用触媒において、低温時の浄化性能と耐久性の両方を向上させる。

【構成】 ハニカム担体1と、担体の軸方向に均一に担持された貴金属触媒3と、アルカリ土類金属及びアルカリ金属の少なくとも一方からなり担体の軸方向に濃度分布をもって担持されたNOx吸収金属4と、からなることを特徴とする。NOx吸収金属によるNOx吸収作用と、貴金属触媒による三元触媒作用の両方が確実に奏される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質体からなり軸方向に延びるハニカム通路をもつ担体と、該担体の軸方向に均一に担持された貴金属触媒と、アルカリ土類金属及びアルカリ金属の少なくとも一方からなり該担体の軸方向に濃度分布をもって担持されたNO_x吸収金属と、からなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排気ガス浄化用触媒に関する、詳しくは、排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排気ガス中の、窒素酸化物(NO_x)を効率よく浄化できる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排気ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って排気ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコーゼライトなどの耐熱性担体にγ-アルミナからなる担持層を形成し、その担持層にPt, Pd, Rhなどの貴金属触媒を担持させたものが広く知られている。

【0003】 ところで、このような排気ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比(A/F)によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排気ガス中の酸素量が多くなり、COやHCを浄化する酸化反応が活発である反面NO_xを浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排気ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが還元反応は活発になる。

【0004】 一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ(理論空燃比)近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーン側での運転が必要となる。また、加速減速に伴う過渡域において数秒程度の細かいリーンパルスが発生することが知られており、このリーンパルスにおいて未浄化のNO_xが多く排出されることもわかっている。したがってリーン側(リーンパルス)においてもNO_xを十分に浄化できる触媒の開発が望まれている。

【0005】 そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金属とPtを担持した触媒を提案している(特願平4-130904号)。この触媒によれば、NO_xはアルカリ土類金属に吸収され、それがHCなどの還元性ガスと反応して浄化されるため、リーン側においてもNO_xの浄化性能に優れている。特願平4-130904号に開示された触媒では、例えばバリウムが単独酸化物として担

体に担持され、それがNO_xと反応して硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)を生成することでNO_xを吸着するものと考えられている。

【0006】 また特開平3-106446号公報にも、バリウムとPdとを共存担持した排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、従来の三元触媒にアルカリ土類金属などのNO_x吸収作用をもつ元素を添加すると、初期のNO_x浄化性能は極めて優れたものとなるが、耐久性が悪いという問題があった。また低温時の浄化性能が低いという問題があることも明らかとなった。

【0008】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、貴金属触媒とNO_x吸収金属とを担持した排気ガス浄化用触媒において、低温時の浄化性能と耐久性の両方を向上させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の排気ガス浄化用触媒は、多孔質体からなり軸方向に延びるハニカム通路をもつ担体と、担体の軸方向に均一に担持された貴金属触媒と、アルカリ土類金属及びアルカリ金属の少なくとも一方からなり担体の軸方向に濃度分布をもって担持されたNO_x吸収金属と、からなることを特徴とする。

【0010】 多孔質体からなる担体としては、コーゼライトなどから形成されたハニカム体にアルミナなどの担持層が被覆されたモノリス担体、金属平板と波板が交互に積層されそれにアルミナなどの担持層が被覆されたメタル担体など、従来と同様のものが用いられる。貴金属触媒としてはPt, Pd, Rhがあり、その担持量は担体1リットル当たり1g~2gが好ましい。1gより少ないと浄化性能が低く、2gより多くしても効果が飽和してコストだけが高くなる。この貴金属触媒は担体の軸方向全長にわたって均一に担持されている。

【0011】 アルカリ土類金属としては、Ca, Sr, Baなどが用いられ、アルカリ金属としてはLi, Na, Kなどが用いられる。これらの1種でもよいし2種以上を共存担持することもできる。これらの金属はNO_x吸収作用をもつので、NO_x吸収金属と称する。このNO_x吸収金属は、担体の軸方向に濃度分布をもって担持されている。なお、NO_x吸収金属の担持量は、担体1リットル当たり0.1~0.5モルが好ましい。0.1より少ないとNO_x吸収作用が得られず、0.5より多くすると貴金属の被覆あるいはアルミナの耐熱性低下等の不具合がある。

【0012】 濃度分布の態様としては、例えば上流側半分又は下流側半分にのみ担持させた構造、あるいは軸方向の中央部のみに所定幅で担持した構造、あるいは上流側から下流側へ向かうにつれて担持量が少なくあるいは

多くなるようにした構造など、目的に応じて種々の態様を選択することができる。NO_x吸収金属の担持部分が約50%程度になるように構成するのが好ましい。

【0013】なお、このNO_x吸収金属は、一般に酸化物の形で担持されている。

【0014】

【作用】本発明者らは、アルカリ土類金属と貴金属触媒を共存担持した排気ガス浄化用触媒に前記不具合が生じる原因について鋭意研究した結果、アルカリ土類金属が貴金属触媒の活性サイトを減少させ、その結果低温時の触媒活性が低下することが明らかとなった。

【0015】また高温時にアルカリ土類金属とアルミナとが反応して比表面積が低下するという現象が生じ、それが共存担持された貴金属触媒に直接的に影響するため耐久性が低下するのであると考えられた。そこで本発明では、貴金属触媒は軸方向に均一に担持させるとともに、NO_x吸収金属は軸方向に濃度分布をもって担持させた。したがってNO_x吸収金属が担持されていない部分、あるいはNO_x吸収金属の担持量が少ない部分では、NO_x吸収金属と貴金属触媒の直接的な接触を回避でき、貴金属触媒の活性サイトの低下が防止される。そして貴金属触媒は従来の三元触媒と同様にHC、COの酸化とNO_xの還元反応を行う。

【0016】一方、NO_x吸収金属が担持された部分では、リーン条件下で排気ガス中のNO_xはNO_x吸収金属に吸収され、ストイキあるいはリッチ条件下で吸収されていたNO_xが放出されると同時に、貴金属触媒によりHCやCOと反応して還元浄化される。またたとえNO_x吸収金属とアルミナとが反応しても、NO_x吸収金属が担持されていない部分、あるいはNO_x吸収金属の担持量が少ない部分では貴金属触媒への直接的な影響が回避されるので耐熱性が向上し、その結果耐久性が向上する。

【0017】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

（実施例1）図1に本発明の一実施例の排気ガス浄化用触媒の概略断面図を示し、その要部拡大断面図を図2に示す。この排気ガス浄化用触媒は、担体基材1と、担体基材1表面に被覆形成されたアルミナコート層2と、アルミナコート層2に担持されたPt及びRhからなる貴金属触媒3と、担体基材1の一端側端面から軸長の25%の部分（L）にのみ担持されたバリウムからなるNO_x吸収金属4と、から構成されている。

【0018】以下、この排気ガス浄化用触媒を製造した方法を説明する。なお、以下の例において「部」は特にことわらない限り「重量部」を示す。アルミナ粉末100部と、アルミナゾル（アルミナ含有率10wt%）10部と、40wt%硝酸アルミニウム水溶液60部、酸化セリウム40部及び水30部を混合し、コーティング

用スラリーを調製した。

【0019】コーゼライト質ハニカム担体基材1（体積1.71）を水に浸漬し、余分な水を吹き払った後上記コーティング用スラリーに浸漬し、取り出した後余分なスラリーを吹き払い、80℃で20分間乾燥後600℃で1時間焼成してアルミナコート層2を形成した。アルミナコート層2のコート量は、ハニカム担体の体積1リットル当たり160gである。

【0020】上記のようにして得られたハニカム担体を、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後250℃で乾燥した。次いで所定濃度の塩化ロジウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後250℃で乾燥した。これによりハニカム担体1リットル当たりにして、Ptが1.5g、Rhが0.3g均一に担持された。

【0021】次に所定濃度の酢酸バリウム水溶液を用意し、Pt及びRhが担持された上記ハニカム担体の一端面から軸長の25%の部分（L）を浸漬し、乾燥後600℃で1時間焼成して実施例1の排気ガス浄化用触媒とした。この25%の部分では、Baはハニカム担体1リットル当たり0.3mol担持されている。

（実施例2）Baをハニカム担体の一端面から軸長の50%の部分に担持したこと以外は実施例1と同様の構成である。

（比較例1）Baを担持していないこと以外は実施例1と同様の構成である。

（比較例2）Baをハニカム担体全体に均一に担持したこと以外は実施例1と同様の構成である。

（評価）上記4種類の排気ガス浄化用触媒について、エンジンベンチにて初期と耐久後の低温活性と過渡性能を評価した。その試験方法は以下のとおりであり、結果を表1に示す。

【0022】低温活性：A/F=14.6（ストイキ）を維持し、排気ガス温度を200～400℃まで昇温したときのHC、CO、NO_xの各々の50%浄化温度を測定した。

過渡性能：排気ガス温度を400℃に維持し、A/F=14.6（ストイキ）を30秒間保持した後、A/F=16.0（リーン）に変化させ10秒間リーン状態を保持した後、再びA/F=14.6（ストイキ）に戻して20秒間保持し、1分間のNO_x浄化率（平均）を測定した。

【0023】耐久試験：排気量21のエンジンの排気系に取り付け、排気ガス温度800℃、A/F=14.6（ストイキ）の条件で50時間運転し、その後上記試験を行った。

なお、実施例の排気ガス浄化用触媒については、Ba担持部分が排気ガスの上流側に位置した場合と下流側に位置した場合の二通りについてそれぞれ評価を行った。

【0024】

* * 【表1】

| | Ba 担持 位置 | 初 期 50%浄化温度 (℃) | | | 初 期 NOx 浄化率 (%) | 耐久後 50%浄化温度 (℃) | | | 耐久後 NOx 浄化率 (%) |
|----------|----------------|-----------------------|-----|-----|--------------------------|-----------------------|-----|-----|--------------------------|
| | | HC | CO | NOx | | HC | CO | NOx | |
| 実施例 1 | 上流側 | 260 | 240 | 250 | 91 | 330 | 310 | 315 | 80 |
| | 下流側 | 255 | 240 | 245 | 92 | 320 | 310 | 305 | 78 |
| 実施例 2 | 上流側 | 265 | 245 | 255 | 94 | 330 | 305 | 310 | 84 |
| | 下流側 | 260 | 245 | 250 | 95 | 320 | 315 | 315 | 83 |
| 比較 例 | 1 無し | 260 | 240 | 250 | 87 | 325 | 315 | 310 | 75 |
| | 2 全体 | 290 | 280 | 275 | 96 | 375 | 365 | 370 | 73 |

表1の初期データより、実施例の排気ガス浄化用触媒は比較例2に比べて低温活性に優れ、従来の三元触媒である比較例1と同等となっている。またNOx浄化率は比較例2と同等の高い値を示している。

【0025】そして耐久後においては、実施例は比較例1と同等の低温活性を有し、比較例2に比べて低温活性に優れている。また比較例2はNOx浄化率が大きく低下しているのに対し、実施例は低下度合いが小さく耐久性に優れていることが明らかである。すなわち上記評価から明らかなように、Baを全長にわたって担持すると、NOx吸収性能には優れているものの、耐久後にはBaによる活性サイトの被覆やシンタリングなどにより貴金属触媒の作用が低下し、耐久性に劣る。しかしBaを部分的に担持することにより、貴金属触媒の作用を維持しつつ耐久後のNOxの吸収性能の低下度合いが小さくなり、比較例1と同等の低下度合いとなっている。

【0026】なお、Baの担持位置で上流側と下流側を比較すると、上流側の方がNOx浄化率が高くなっている。また実施例2の方が実施例1よりNOx浄化率が高

い。したがって表1からは、Baの担持位置は上流側とし、Baは軸長の25%よりも50%とする方が好ましいということがわかる。

【0027】

【発明の効果】したがって本発明の排気ガス浄化用触媒によれば、NOx吸収金属の担持によりリーン側においても優れたNOxの浄化性能を有するとともに、NOx吸収金属の分布担持により貴金属触媒の活性サイトの低下が防止されているので、低温時においても高い触媒活性を示し、かつ耐熱性及び耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排気ガス浄化用触媒の概略断面図である。

【図2】図1の要部拡大概略断面図である。

【符号の説明】

1：ハニカム担体基材

2：アルミ

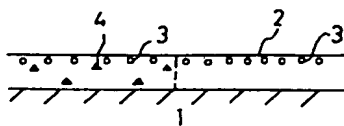
ナコート層

3：貴金属触媒

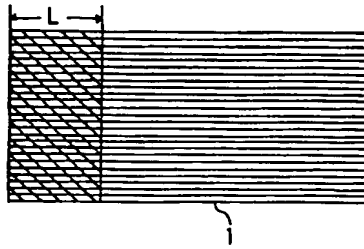
4：NOx

吸収金属

【図2】



【図1】



フロントページの続き(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 35/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z A B

8017-4G

3 0 1

L 8017-4G

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A